

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-502558

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)3月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F 1
C 0 9 J 133/08	J D B	7442-4 J	
7/02	J J W	6904-4 J	
	J K F	6904-4 J	
	J K Z	6904-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-511714
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)12月18日
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)6月30日
(86) 国際出願番号	PCT/US92/10776
(87) 国際公開番号	WO93/13147
(87) 国際公開日	平成5年(1993)7月8日
(31) 優先権主張番号	816, 593
(32) 優先日	1991年12月31日
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人	ミネソタ マイニング アンド マニフ ファクチャリング カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427, セントポール、ポスト オフィス ボック ス 33427, スリーエム センター (番地 なし)
(72) 発明者	エバーアーツ、アルバート アイ、 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427, セントポール、ポスト オフィス ボック ス 33427
(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤

(57) 【要約】

本発明は、低級アルキルアクリレートと、高級アルキルアクリレートと、架橋剤とを含んで成る、永久再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤に関する。

1. a) アルキル基の炭素原子数が12〜26個である少なくとも1種の高級アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低級アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；並びに

c) 接着剤の移行を実質的に防止するのに十分量の架橋剤；を含んで成り、良好な再剥離性を維持しながら高い粘結強度を示すアクリル系圧着接着剤。

2. 前記低級アルキルアクリレートのアルキル基が環状であり且つ4〜8個の炭素原子を有する、請求の範囲1に記載の接着剤。

3. 前記高級アルキルアクリレートのアルキル基が12〜26個の炭素原子を有する、請求の範囲1に記載の接着剤。

4. 前記架橋剤が、多官能性アクリレート、多官能性メタクリレート、無色団炭酸ハロメチル-エートリアジン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、シラン及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲1に記載の接着剤。

5. 前記架橋剤が、前記接着剤の約0.05〜約1.0重量%を構成している、請求の範囲1に記載の接着剤。

6. 前記接着剤が、約30〜50重量%の前記高級アルキルアクリレートと、約50〜70重量%の前記低級アルキルアクリレートと、そして約0.1〜約0.5重量%の前記架橋剤とを含む、請求の範囲1に記載の接着剤。

7. a) アルキル基の炭素原子数が12〜26個である少なくとも1種

とのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；並びに

c) 接着剤の移行を実質的に防止するのに十分量の架橋剤；を含んで成り、良好な再剥離性を維持しながら高い粘結強度を示す接着剤混合物を重合する工程。

b. 前記接着剤をシート上に塗布して乾燥する工程、並びに

c. 前記接着剤に紫外光を当てて硬化させる工程、から成る、感圧接着剤被覆シート材料の製造方法。

13. a. 前記重合性接着剤を固化する工程と、

b. 前記接着剤を前記シート上で硬化する前に前記接着剤を加熱して塗布する工程とをさらに含む、請求の範囲12に記載の方法。

14. 前記接着剤が、約30〜50重量%の前記高級アルキルアクリレートと、約50〜70重量%の前記低級アルキルアクリレートと、そして約0.1〜約0.5重量%の前記架橋剤とを含む、請求の範囲12に記載の方法。

15. 前記接着剤が、約30〜50重量%の前記高級アルキルアクリレートと、約50〜70重量%の前記低級アルキルアクリレートと、そして約0.1〜約0.5重量%の前記架橋剤とを含む、請求の範囲13に記載の方法。

16. 前記架橋剤が、多官能性アクリレート、多官能性メタクリレート、ベンゾフェノン、アセトフェノン及び無色団炭酸ハロメチル-エートリアジンから成る群より選ばれた、請求の範囲14に記載の方法。

17. 前記架橋剤が、無色団炭酸ハロメチル-エートリアジン、ベンゾフェノン、アセトフェノン及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲15に記載の方法。

18. a. a) アルキル基の炭素原子数が12〜26個である少なくとも1

種の高級アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低級アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；並びに

c) 接着剤の移行を実質的に防止するのに十分量の架橋剤；を含んで成り、良好な再剥離性を維持しながら高い粘結強度を示す接着剤混合物を少なくとも一つの面に担持している接着剤被覆シート材料。

8. 前記接着剤が、約30〜50重量%の前記高級アルキルアクリレートと、約50〜70重量%の前記低級アルキルアクリレートと、そして約0.05〜約1.0重量%の前記架橋剤とを含む、請求の範囲7に記載のシート。

9. 前記架橋剤が、前記接着剤の約0.1〜約0.5重量%を構成している、請求の範囲7に記載のシート。

10. 前記高級アルキルアクリレートのアルキル基が12〜26個の炭素原子を有する、請求の範囲7に記載のシート。

11. 前記架橋剤が、多官能性アクリレート、多官能性メタクリレート、ベンゾフェノン、アセトフェノン、無色団炭酸ハロメチル-エートリアジン、シラン及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲7に記載のシート。

12. a. a) アルキル基の炭素原子数が12〜26個である少なくとも1種の高級アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低級アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレ

1種の高級アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低級アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；を含んで成る接着剤混合物を、シロップ状のコンステンシーが得られるまでUVで予重合させる工程、

b. 前記混合物へ架橋剤を添加する工程、

c. 前記架橋剤を含む前記混合物をシート上に塗布する工程、及び

d. 前記混合物をUV重合する工程、

から成る、感圧接着剤被覆シート材料の製造方法。

19. 前記接着剤が、約30〜50重量%の前記高級アルキルアクリレートと、約50〜70重量%の前記低級アルキルアクリレートと、そして約0.1〜約0.5重量%の前記架橋剤とを含む、請求の範囲18に記載の方法。

20. a. a) アルキル基の炭素原子数が12〜26個である少なくとも1種の高級アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低級アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；並びに

c) 接着剤の移行を実質的に防止するのに十分量のシラン架橋剤；を含んで成り、良好な再剥離性を維持しながら高い粘結強度を示す接着剤混合物を重合する工程、

b. 前記接着剤をシート上に塗布する工程、

c. 前記接着剤を乾燥する工程、及び

4. 前記接着剤を溶分存在下で硬化する工程、
から成る、感圧接着剤被覆シート材料の製造方法。

21. 前記接着剤が、約30～50重量%の前記高極アルキルアクリレートと、約50～70重量%の前記低極アルキルアクリレートと、そして約0.1～約0.5重量%の前記架橋剤とを含む、請求の範囲20に記載の方法。

明細書

再剥離型低極融粘度アクリル系感圧接着剤

発明の分野

本発明は、永久再剥離型低極融粘度アクリル系感圧接着剤に関する。詳細には、本発明は、低極アルキルアクリレート、高極アルキルアクリレート及び架橋剤を含んで成る接着剤に関する。

発明の背景

接着剤が予選でき、支持体を損なうことなく長期間にわたり各種の支持体から繰り返し剥がすことができる原材料に付着した再剥離型感圧接着剤(PSA)には数多くの産業上の用途がある。例えば、マスキングテープ、剥離可能なラベルや事務用ノート、保護フィルム及び保護用テープなどはどれも金属、紙、プラスチック、皮革などにそれぞれ素早く付着しなければならないが、同時にまた、特定の支持体表面に損傷を与えたり接着剤を残存させたりすることなくこうした様々な支持体からスムーズに剥がれることが必要である。

理想的には、支持体に付着して、再剥離型接着剤は、所定の支持体へ接着剤を素早く固定するのに十分な防着性(または迅速防着性)を提供し、また接着剤を除去する際に表面に損傷を与えない十分な剥離強さを提供し、しかも支持体への接着剤の移行を制御するに過ぎない剥離強さを示すことが必要である。時間と共に望ましくない剥離強さの増大をもたらす過程である表面での接着剤の常温流れを制御するために、剥離強さを制御する必要もある。こうした感圧接着剤の特性、特に再剥離型接着剤の特性のバランスをとることが配合者にとって困難なことになっている。

米国特許第3,681,140号明細書(Silver)は、第一の支持体に付着

していたものが第二の支持体に付着した場合に第一支持体または第二支持体を腐敗させることなく第二支持体から容易に剥がすことができる。中実の、元素粘着性である感圧接着剤微小球を使用することについて記載している。微小球接着剤は、高い剥離性を示すが、このような第二支持体の接着面へ移行する傾向がある。

米国特許第5,045,589号明細書(DeJesús)は、ユニークな形態によって、中実のアクリレート系微小球をベースにした「移動性の」接着剤よりも、剥離強さや粘着強度が高く且つ支持体への接着剤移行量が少ない、中実の、元素粘着性である感圧接着剤アクリレート系微小球について記載している。中実の微小球接着剤が示す支持体への接着剤移行量は減少してはいるが、それでもなお最適な接着剤移行度には至っていない。

対照的に、米国特許第4,589,285号明細書(Essay)は、剥離強さの高い接着剤について記載している。記載されている接着剤はアクリレート系であり、粘着性が低く、しかも通常の各種支持体からの剥離性を維持している。Essayは、共重合体接着剤において剥離強さが炭素原子11～12個のアクリル酸などの高極性モノマー(最高モル%までのアクリル酸などの高極性モノマー)を低極度で使用し、且つテープの接着剤層を破壊することによって、バランスのとれた必要な粘着性と剥離強さを再剥離型接着剤へ与えることを教示している。Essayの接着剤にまつわる欠点の一つは、硬化する前に紙などの支持体を通して接着剤モノマーが透過に表れ出すことである。こうした透けは、支持体へ損傷を与えるので望ましくはない。

米国特許第4,737,558号明細書(Kellen et al.)は、接着剤の別の架橋法について記載している。Kellenらは、少量のラジカル重合性架橋剤(モノエチレン系不飽和芳香族ケトン、最も好ましくは

メーアクリロイルオキシベンゾフェノン)を少なくとも1個のアクリルアクリレートまたはアクリルメタクリレートへ添加することによって、粘性流れや得られる接着性の増大を制御する、PSA配合物の使用について記載している。Kellenらの接着剤は、皮膚用接着剤として配合されている。

米国特許第3,635,754号明細書(Beede)は、融点が35℃よりも高く且つガラス転移温度(T_g)が5℃よりも低い、熱感度型多相感圧接着剤コポリマーの使用について記載している。要旨では、接着剤は不粘着性である。その温度では、結晶相または規則相と非晶相または不規則相とが共存する。皮膚温(約35℃)では、コポリマーが非晶性となり、そして接着剤は粘着性をもつ。この現象は、接着剤を冷却することによって速になるので支持体から剥離することができるが、その際、結晶の結晶化によって、接着剤が支持体へ移行することを妨げるに十分な剥離強さが得られる。

欧州特許出願第24/13420号明細書(Stewart et al.)は、所定の感度範囲にわたり不粘着性から粘着性へと急速に変換する、感度感度型感圧接着剤について記載している。Beedeの多相接着剤と同様に、この感度感度型接着剤をまた、側鎖の結晶化可能なモノマー、とりわけC₁₁～C₁₇アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートをはじめとする炭素原子数が10個以上の鎖状脂肪族側鎖を有するようなモノマー、を慎重に選定することによって、Stewartらは、共重合体モノマーの混合割合を使用した場合には、これらの感度感度物が結晶化可能な側鎖をもったモノマーを50重量%以上含有しなければならないと明記している。しかしながら、要旨では、これらの接着剤は実質的に不粘着性となる。

PSAを使用する際には、これらの再剥離性と、ホットメルト処理可能な接着剤の経済的、経済的及び環境的利点を組み合わせる

ことも望ましい。今までアクリル系ホットメルトP S Aを調製するために払われてきた努力のほとんどは限定されたものであるが、それは、このような物質が、室温では粘着強さが不十分であるか、または現在の溶融処理温度での高温で使用する場合でさえも粘着が高すぎるからである。上記のように、十分な粘着強さを維持することは、永久再剥離型P S Aを配合する上で重要な因子の一つである。

典型的には、微小球ではないアクリル系ポリマーP S Aの粘着強さは様々な方法で改善することができるが、それぞれの方法には、特にP S Aの溶融粘度を低く維持したい場合には、欠点がある。アクリル系ポリマーの分子量を高くして粘着強さを改善することはできるが、許容できない溶融粘度の上昇も避けられなくなる。多くの接着剤用途において有用な特性である粘着強さを改善するために、アクリル酸などの極性モノマー含有量を増加させてもよい。しかしながら、米国特許第3,908,850号明細書(Urich)に記載されているように、極性モノマー含有量を増加させると付着性もさらに増大させてしまう。最終に、接着剤の共有架橋によって粘着強さを高めることができる。共有架橋は、必要とされる粘着強さの増大をもたらすが、溶融処理加工の可能性を排除してしまう。

米国特許第4,554,824号明細書(Husman et al.)は物理的架橋について記載している。Husmanらは、アクリレート塩に高T_g高分子量硬化部分をグラフトすることによる軟質アクリレート主鎖の化学変性によって粘着強さと、高粘着性と、低溶融粘度との必要なバランスをとったホットメルト処理加工可能なアクリレート系P S Aについて記載している。こうしたT_gの高い部分がガラス転移ドメインを提示し、このため、相吸物の溶融粘度が著しく上昇することなく接着剤の低温度での粘着強さが向上する。しかしながら、開示されている化合物の剥離接着強さは、ほとんどの支持体からの再剥離性に必要

な値を上回る傾向がある。

このように、時間と共に接着性が過剰に増大することなく且つ支持体上に接着剤残留物を付着させたり接合を与えたりすることなく、各種支持体から剥離させるために配合可能な、バランスのとれた優れた粘着性と、耐熱強さと、耐湿強さを示す永久再剥離型アクリル系感圧接着剤に対するニーズが存在している。

発明の概要

特に断らない限り、用語「アクリレート」は、アクリレートの他にメタクリレートをも意味することになっている。

本発明の永久再剥離型アクリル系感圧接着剤は、

a) アルキル基の炭素原子数が12〜28個である少なくとも1種の高級アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低級アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとが同時に炭素原子数12個のアルキル基を有することはできない)；及び

c) 実質的な接着剤の移行を防止するために十分な粘着強さを接着剤に付与するのに十分量の架橋剤を含んで成る。

本発明の別の実施態様では、低級アルキルアクリレートは、炭素原子数が4〜12個である分岐したアルキル基を有する。

本発明の好ましい実施態様では、高級アルキルアクリレートは、炭素原子数が12〜28個である分岐した炭素基を有する。

本発明はまた、永久再剥離型アクリル系接着剤組成物を塗布した感圧接着剤シートをも提供する。

さらに本発明は、本発明のアクリル系接着剤組成物による接着剤

塗布シートの製造方法を開示する。

発明の詳細な説明

本発明の永久再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤は、以下の3成分：(1) アクリル基が約4〜12個の炭素原子を含む少なくとも1種の低級アルキルアクリレートと、(2) アクリル基が約12〜28個の炭素原子を含む少なくとも1種の高級アルキルアクリレートと、(3) 接着剤へ粘着強さを付与するのに十分量の架橋剤とを含んで成る。

本発明の再剥離型低溶融粘度感圧接着剤を調製する上で有用な液体または分岐状の低級アルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルは、アルキル基が約4〜約12個の炭素原子を含む線状または分岐状の非第三アルキルアルコールの一官能性不飽和アクリレートまたはメタクリレートエステルである。これらの炭酸塩状及び分岐状アクリレートは、感圧接着剤分野ではよく知られているように、粘着性をもった材料をもたらす粘着特性や低ガラス転移温度といった特性を付与する。本発明に用いられる感融の低級アルキルアクリレート及びメタクリレートの例として、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクタールアクリレート、n-オクタールアクリレート、n-オクタールメタクリレート、2-メチルブチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらには限定されない。本発明の好ましい低級アクリレート及びメタクリレートエステルには、イソオクタールアクリレート、n-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートが含まれる。

本発明の感圧接着剤を調製する上で有用な高級アルキルアクリレ

ートまたはメタクリレートモノマーは、アルキル基が約12〜約28個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールの一官能性不飽和アクリレートまたはメタクリレートエステルである。好ましくは、アルキル基は約12〜約28個の炭素原子を有する。これらのアクリレート及びメタクリレートエステルの長い鎖は、ポリマーの結晶化分子量を増大してポリマーの溶融処理を促進する。本発明で用いられる級度では、鎖長の結晶化は起こらず、得られるポリマーは非晶質となる。実質的な結晶化が存在すると、物質の弾性率が増加し、この増加した弾性率のため感圧接着剤の粘着性が低下することになる。これらのアクリレート及びメタクリレートエステル中の長いアルキル基はまた接着剤の非極性を増大するため、水素結合、酸-塩基相互作用などの特殊な分子間相互作用が低減され、このような相互作用を受けやすい支持体と接着剤との間に過剰な粘着性の増大をもたらすことになる。

本発明に用いられる長い鎖を有するアクリレート及びメタクリレートエステルの例には、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、イソトリデシルアクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘキサデシルメタクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘキサデシルメタクリレート、n-オクタデシルアクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、エイコサニルアクリレート、ヘキサコサニルアクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらには限定されない。好ましい長い鎖を有するアクリレート及びメタクリレートには、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、ヘキサコサニルアクリレート、エイコサニルアクリレート及びイソトリデシルアクリレートが含まれる。

再剥離型感圧接着剤組成物の粘着強さを増強する架橋剤には、多

官能性アクリレート及びメタクリレート、トリアジン誘導系、ベンゾフェノン誘導系及びアセトフェノン誘導系光硬化性化合物、並びにシラン系が含まれるが、これらには限定されない。

好ましい架橋剤は、本発明の接着剤を調製する際に用いられる処理法に従い選ばれる。最初の重合後にさらなる溶融処理を必要としない組成物には、1,4-ブタンジオールジアクリレートや1,6-ヘキサジオールジアクリレートなどの多官能性アクリレート及びメタクリレートを架橋剤として使用することができる。本発明における架橋剤として使用可能な別の多官能性アクリル系モノマーが、米国特許第4,379,201号明細書(Heilmann et al.)に記載されており、本明細書ではこれを参照することによって取り入れる。

本明細書ではどれも参照することによって取り入れている米国特許第4,328,384号(Vesley et al.)、同第4,330,580号(Vesley)及び同第4,379,201号(Vesley)明細書に記載されているような発色団置換ヘロメチル- α -トリアジンもまた、さらなる溶融処理や溶剤キャストを必要としない組成物や用途にとって好ましい架橋剤である。

シラン系もまた架橋剤として使用できる。適当なシランには、モノエチレン系不飽和官能基を有するトリアルコキシシランが含まれる。他の適当なシランには、モノエチレン系不飽和官能基を有するジアルコキシまたはモノアルコキシ置換シラン基をもったシランが含まれる。

最初の重合後にさらなる処理を要して紫外線照射によって架橋を受ける本発明の組成物は、いくつかの好ましい種類の架橋剤を使用することができる。これらの架橋剤には、上記のVesley特許明細書に記載されているような発色団置換ヘロメチル- α -トリアジンや、Kellenらの米国特許第4,737,558号明細書に記載されているモノエ

チレン系不飽和芳香族ケトン、特に4-アクリロイル-オキシベンゾフェノンが含まれ、本明細書ではこれらの特許明細書を参照することによって取り入れる。

本発明の架橋剤は、12~26個の炭素原子を有する少なくとも1種の線状または分岐状のアルキルアクリレートまたはメタクリレートを約10~約90重量%、少なくとも1種の線状低級アルキルアクリレート(C₁~C₁₀)または分岐状低級アルキルアクリレート(C₁~C₁₀)を約50~約90重量%、及び架橋剤へ架橋性を付与するのに十分な量の架橋剤を含まなければならない。より好ましくは、新規であり且つ目明ではない低圧架橋剤は、アルキル基が12~26個の炭素原子を有する線状または分岐状の高級アルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルを約30~50重量%、アルキル基が約4~12個の炭素原子を有する線状または分岐状の低級アクリレートまたはメタクリレートを約50~約70重量%、及び約0.05~1.0重量%、好ましくは約0.1~約0.5重量%の架橋剤を含まなければならない。この接着剤は、被粘面に付着するのに十分な粘着性を示し、また接着剤が塗布されている支持体を被粘面から容易に剥がすことができるような十分な耐離接着性を示す。

光硬化可能な接着剤は、いずれの溶液重合法によっても重合することができる。好ましい方法では、スターラーと、温度計と、凝縮器と、添加漏斗と、サーモウェッチとを具備した4口反応容器へ、溶剤及び架橋剤と一緒にモノマーを装填する。モノマーを反応容器へ装填した後、凝縮した無機溶剤溶液を添加漏斗へ加える。次いで、内容物を含む反応容器と添加漏斗との全体を真空でバージして不活性雰囲気を出し、バージ後、容器内の溶液を約55℃へ加熱して開始剤を添加する。約20分後には95~99%の収率が得られる。

その後溶液を支持体上に塗布する場合であれば、さらなる処理は

要されず、そのコーティングを紫外線照射によって硬化させることができる。

溶剤をキャストせず、代わりにホットメルトコーティングが望まれる場合には、溶剤をストリップする。混合物をシリコン化リリースライナーへ適用し、それを加熱して溶剤を蒸発させて溶剤をストリップする。すると、接着剤製品が固形物で残る。次いで、接着剤を約145℃~約170℃に加熱して溶融粘度を低下させ、適当な支持体上に塗布し、そして紫外線を照射して硬化させる。

本発明の接着剤を適用する別の方法は、モノマー混合物をUV硬化剤でシロップ状のコンシステンシーにした後、架橋剤を添加する。次いで、適当な架橋剤をシロップ状混合物へ添加する。次に、このシロップ状混合物を支持体上にナイフコーティングし、そして不活性雰囲気中でUV重合させて完成した接着剤コーティングを得る。

本発明の接着剤は、スターラーと、温度計と、サーモウェッチと、凝縮器とを具備した3口反応容器へ、溶剤、開始剤及びシラン架橋剤と一緒にモノマーを装填することによっても重合させることができる。反応容器へモノマーを装填した後、内容物を含む反応容器全体を真空でバージし、そして55℃へ加熱する。約20時間後には、97~99%の収率が得られるはずである。次いで、支持体上に材料を塗布してオーブン内で乾燥する。典型的には、塗布工程及びオーブン乾燥工程の前に溶剤を溶液へ添加することができる。高水分存在下で架橋した接着剤が得られ、さらなる処理は不要である。

本発明の厚膜離型PSAは、その粘度に依存して、様々な常用の塗工法、例えばロールコーティング、ナイフコーティング、ホットメルトコーティングまたは押出し法のいずれを採用して塗布してもよい。本組成物を、適当な柔軟性または非柔軟性の支持体やシートの少なくとも片面の少なくとも一部に適用して硬化させることによ

りPSA塗工シート材料を得ることができる。例えば、本組成物を基材材料上に配置してテープを形成することができる。或いは、シートへ適用して厚膜シートを形成させてもよい。多くの目的にとって、シートの両面に接着剤を塗布できることが好ましい。当業者であれば、新規の接着剤を各面のシートや基材材料へ適用でき、しかもシートや基材材料の両面に同時に塗布できることが認識できる。有用な柔軟性基材材料には、紙、プラスチックフィルム、例えばポリ(プロピレン)、ポリ(エチレン)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリエチレン(例、DuPont社のKapton)、酢酸セルロース及びエチルセルロースが含まれる。基材材料は、綿、ナイロン、レーヨン、ガラスもしくはセラミックなどの天然材料もしくは合成材料の糸で形成した繊維物であってもよい。また天然繊維もしくは合成繊維またはこれらの混合物によるエアレイドウェブなどの不織布であってもよい。さらに、適当な基材材料を、金属、金属化ポリマーフィルムまたはセラミックシート材料から形成させてもよい。PSA塗工シート材料は、PSA組成物と共に利用されることが慣例的に知られているどんな製品の形態でも、例えばダブルテープ、トランスフォーテープ(少なくとも1層のリリースライナー上にPSAが担持されているフィルムから成る)、指示便、カバー、マーキングインデックス、等を与えることができる。プライマーを使用してもよいが、必ずしもいつも必要なわけではない。

蒸発法

再剥離性

本発明の接着剤は、室温で一連の剥離速度及び各種保持期間に於たり試験用支持体に対して何ら損傷を与えずに試験用支持体からきれいに剥がれた場合に、再剥離型であるとみなされる。

試験すべき接着剤を塗布したシート幅0.127 dmのストリップを、少なくとも1.27 dmのポリエステル、処理ポリエステルまたは紙の試験用支持体の水平面にしっかりと接触させる。2 kgの硬質ゴムローラーを各方向で3回通過させてストリップを適用する。試験用支持体と試験用ストリップとの間に空気泡が捕捉された場合には、その試料は廃棄する。1日または1週間保持した後、被覆したストリップの自由端を二重折りにし、剥離角度が約135°になるようにする。その後、その自由端を各種剥離速度で手で引張る。以下の手順付けに従い再剥離性と剥離力を判断して記録する。

良好：試験用支持体上に残留物を残したり損傷を与えたりすることなく試験用支持体から剥離され、しかも高い剥離力を示すが一連の剥離速度にわたり紙基材に損傷を与えない試料。

攻撃的：試験用支持体上に残留物を残したり損傷を与えたりすることなく試験用支持体から剥離されるが、高い剥離速度においてのみ紙基材に損傷を与えることなく試験用支持体から剥離できる試料。

不快：試験用支持体上に残留物を残したり損傷を与えたりすることなく試験用支持体から剥離されるが、必ずしもスムーズに剥離されない試料。

引裂き：試験用支持体に対する剥離接着力が高すぎて、いずれの剥離速度においても試験用支持体及び/又は紙基材が引き裂かれたり断断したりする試料。

最少：ポリエステルや処理ポリエステル試料から剥離した場合に試験用支持体上に非常に薄い不粘着性の接着剤残留物を残す試料。

弱い：粘着性及び剥離性が低い試料。

基盤破壊：紙基材と試験用支持体との両方に接着剤残留物を残す試料。

剥離接着力

ODA：オクタデシルアクリレート

OAcM：n-オクタデシルアクリレート

ODMA：オクタデシルメタクリレート

SIL：Union Carbide 社よりSilase A-174の商品名で市販されているメタクリルオキソプロピルトリメトキシシラン

VZO（商品名）S4：DuPont社より市販されている2,2'-アゾビス（イソプロピロニトリル）

本明細書及び添付の請求の範囲において記載されているパーセントは、特に断らない限り重量%を意味する。

実施例1

スターラーと、温度計と、凝縮器と、冷却漏斗と、サーモスタットとを具備した500 mlの三口反応容器に、84.0 gのIOAと、75 gのODA（酢酸エチル中固形分48%）と、121 gの酢酸エチルと、9.82 gのABP（酢酸エチル中固形分38%）とを溶解した。8.36 gのVZO（商品名）S4を20 gの酢酸エチル中に含む溶液を冷却漏斗に加えた。次いで、反応容器中の溶液と冷却漏斗中の物質との両方をアルゴン（または窒素）でバブリングした。その後、反応容器中の溶液を55℃に加熱して開始剤を添加した。約20時間後、98-99%の转化率が得られた。次いで、その混合物を溶液から残渣の未下流装置へ流布した。接着剤溶液が紙を通して透けることは認められなかった。オープン乾燥後のコートイング厚が0.5-1.0ミルの接着剤溶液が得られた。そのコートイングをV光（30ワット/2.5 cmの中心水銀灯を具備したPPG UV処理機）の下を25メートル/分で3回通過させた。

次いで、この塗布紙を上記の再剥離性試験で記載したように、2枚の試験用支持体に付着させた。一つは、厚さ100 mmの未処理のポリ（エチレンテレフタレート）シート（Minnesota Mining and

Manufacturing社よりPP2419として市販されている「PET」）とし、他方は、無水分解酢酸セルロースで表面処理した厚さ155 mmのポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（Minnesota Mining and Manufacturing社より03128として市販されている「処理PET」）とした。次いで、1日及び1週間の保持期間後に両方の試験用支持体からの試料の再剥離性を測定した。

試験結果を表1に報告した。

陰性及び陽性

AA：アクリル酸

ABP：n-アクリロイル-オキソベンゾフェノン

BA：n-ブチルアクリレート

BCA：n-ブチルアクリレート

HCA：n-ヘキサコシルアクリレート

HDDA：1,6-ヘキサジオールジアクリレート

IOA：イソオクタデシルアクリレート

ITDA：イソトラデシルアクリレート

LA：ラウリルアクリレート

LMMA：ラウリルメタクリレート

Manufacturing社よりPP2419として市販されている「PET」）とし、他方は、無水分解酢酸セルロースで表面処理した厚さ155 mmのポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（Minnesota Mining and Manufacturing社より03128として市販されている「処理PET」）とした。次いで、1日及び1週間の保持期間後に両方の試験用支持体からの試料の再剥離性を測定した。

試験結果を表1に報告した。

表1：再剥離性

組成	重量%比	PET		処理PET	
		1日	1週間	1日	1週間
IOA/	70/	良好	良好	良好	良好
OBA/	30/				
ABP	0.2				

比較例C-1、C-2及びC-3

実施例1の手順に従い比較例C-1、C-2及びC-3を調製した。しかしながら、これらの例は、溶媒または分岐状の高級アルキルアクリレートまたはメタクリレートを添加して調製したものではなかった。これらの組成物の再剥離性を表2に報告する。

表2：再剥離性

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
C-1	IOA/	70/	攻撃的	攻撃的	攻撃的	攻撃的
	OBA/	30/				
	ABP	0.2				
C-2	IOA/	70/	不快	引裂き	引裂き	引裂き
	OAcM/	30/				
	ABP	0.2				
C-3	IOA/	70/	攻撃的	攻撃的	攻撃的	攻撃的
	EA/	30/				
	ABP	0.2				

これらの例は、本発明の再剥離性接着剤組成物には少なくとも1種の線状または分枝状の高級アルキルアクリレートまたはメタクリレートを含む必要があることを例示している。

実施例2～5

実施例2～5を、実施例1に記載した手順に従い調製した。これらの再剥離性を表3に記載する。

表3：再剥離性

例	組成	重量%比	P E T		処理P E T	
			1日	1週間	1日	1週間
2	IOA/	90/	良好	良好	良好	良好
	DEA/	10/				
	ASP	0.2				
3	IOA/	80/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	20/				
	ASP	0.2				
4	IOA/	50/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	40/				
	ASP	0.2				
5	IOA/	50/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	50/				
	ASP	0.2				

実施例2～5は、IOA/ODA系接着剤が両方の試験用支持体からの再剥離性を保持する組成範囲を例示している。

比較例C-4及びC-5

比較例C-4及びC-5を実施例1に従い調製した。これら2種の比較例は、本発明の接着剤の組成範囲を超えた過剰量の高級アルキルアクリレート組成によって調製したものである。

表4：再剥離性

例	組成	重量%比	P E T		処理P E T	
			1日	1週間	1日	1週間
C-4	IOA/	40/	引裂き	引裂き	引裂き	引裂き
	ODA/	60/				
	ASP	0.2				
C-5	IOA/	30/	弱い	弱い	強い	弱い
	LA/	70/				
	ASP	0.2				

表4からわかるように、比較例C-4は接着力が強すぎて支持体を引き裂くことになり、またC-5は実質的な接着力を示さなかった。

実施例5～15

実施例5～15を、実施例1の手順に従い調製した。但し、別の高級アルキルアクリレート及びメタクリレートを使用した。試験結果を表5に報告する。

表5：再剥離性

例	組成	重量%比	P E T		処理P E T	
			1日	1週間	1日	1週間
6	IOA/	90/	良好	良好	良好	良好
	LMA/	10/				
	ASP	0.2				
7	IOA/	80/	良好	良好	良好	良好
	LMA/	20/				
	ASP	0.2				
8	IOA/	50/	良好	良好	良好	良好
	LMA/	50/				
	ASP	0.2				
9	IOA/	50/	良好	良好	良好	良好
	ODMA/	10/				
	ASP	0.2				
10	IOA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ODMA/	30/				
	ASP	0.2				
11	IOA/	90/	良好	良好	良好	良好
	ODMA/	10/				
	ASP	0.2				
12	IOA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ITDA/	30/				
	ASP	0.2				
13	IOA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ECA/	30/				
	ASP	0.2				
14	IOA/	70/	良好	良好	良好	良好
	PCA/	30/				
	ASP	0.2				
15	IOA/	60/	良好	良好	良好	良好
	ITDA/	40/				
	ASP	0.2				

実施例6～15は、本接着剤が両方の試験用支持体からの再剥離性を保持する各種高級アルキルアクリレート及びメタクリレートの組成範囲を例示している。

実施例16～20

実施例16～20を、実施例1の手順に従い調製した。但し、イソオクチルアクリレートの代わりにブチルアクリレートを使用した。さらに、数種類の重量比の異なるブチルアクリレートを使用した。試験結果を表6に示す。

表6：再剥離性

例	組成	重量%比	P E T		処理P E T	
			1日	1週間	1日	1週間
16	BA/	90/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	10/				
	ASP	0.2				
17	BA/	80/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	20/				
	ASP	0.2				
18	BA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	30/				
	ASP	0.2				
19	BA/	60/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	40/				
	ASP	0.2				
20	BA/	50/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	50/				
	ASP	0.2				

実施例16～20は、本接着剤が両方の試験用支持体からの再剥離性を保持するブチルアクリレートの組成範囲を例示している。

比較例C-7及びC-8

比較例C-7及びC-8を、実施例16の手順に従い調製した。こ

れる2種の比較例は、本発明の接着剤の組成範囲を越えた過剰量の高級アルキルアクリレート組成で調製したものである。試験結果を表7に報告する。

表7：再剥離性

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
C-6	BA/	45/	良好	引き剥が	良好	引き剥が
	ODA/	80/				
	ABP	0.2				
C-7	BA/	30/	弱い	弱い	弱い	弱い
	ODA/	70/				
	ABP	0.2				

上記結果からわかるように、比較例C-6は接着力が強すぎ、またC-7は実質的な接着力がまったく示さなかった。

実施例21

この実施例は、本発明のホットメルト処理可能な接着剤の調製と再剥離性を例示するものである。

スターラーと、温度計と、電磁器と、サーモウォッチとを具備した500 mlの4口反応容器の中に、94.0グラムのICAと、75グラムのODA（酢酸エチル中固形分48%）と、121グラムの酢酸エチルと、8.92グラムのABP（酢酸エチル中固形分26%）とを装入し、そして8.36グラムのVAZO（商品名）S-4を20グラムの酢酸エチル中に含む溶液を装填した。次いで、反応容器中の溶液を磁棒でパージして不活性雰囲気を作った。その後、反応容器中の溶液を55℃で20時間加熱した。88-89%の转化率が得られた。次いで、その混合物を溶液からシリコン化レリースライナー上に絞布し、そして65℃で15分間オープンで乾燥した。次いで、ライナーから固体ポリマーを剥がして小さなピストンコッター中へ配置した。その固体ポリマーを145-170℃に加熱してロール状の39ボンドの機械加工塊付

きボンドペーパー素材の上に積層した。そのコーティングをUV光（30ワット/2.5 cmの中圧水銀灯を具備したFPG UV照度源）の下を25メートル/分で3回通過させた。厚さ0.4-1.0ミルのホットメルト接着剤が得られた。

次いで、この塗布紙を、上記の再剥離性試験で記載したように、2種類の試験用支持体に付着させた。一つは、厚さ100 μmの未処理のポリ（エチレンテレフタレート）シート（Minnesota Mining and Manufacturing社よりPP2419として市販されている「PET」）とし、他方は、加水分解酢酸セルロースで表面処理した厚さ100 μmのポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（Minnesota Mining and Manufacturing社よりC3120として市販されている「処理PET」）とした。次いで、1日及び1週間の保存期間後に両方の試験用支持体からの試料の再剥離性を測定した。

表8：再剥離性

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
21	ICA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	30/				
	ABP	0.2				

実施例22-27

実施例22-27は、実施例21に従い調製した。表9に組成と組成重量比とを報告する。

表9：再剥離性

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
22	ICA/	80/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	10/				
	ABP	0.2				
23	ICA/	80/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	20/				
	ABP	0.2				
24	ICA/	80/	良好	良好	引き剥が	良好
	ODA/	10/				
	ABP	0.2				
25	BA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	30/				
	ABP	0.2				
26	BA/	60/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	40/				
	ABP	0.2				
27	BA/	50/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	50/				
	ABP	0.2				

結果からわかるように、実施例22-25はどれも良好な再剥離性を示した。

実施例28-31

実施例28-31は、組成と重量範囲を記述して実施例21の手順に従い調製した。実施例28-31を、各種支持体上で剥離接着力について試験した。3種類の試験用支持体を使用した。一つは、厚さ100 μmの未処理のポリ（エチレンテレフタレート）シート（PET）とし、二つ目は、加水分解酢酸セルロースで表面処理した厚さ100 μmのポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（処理PET）とし、そして三つ目はコビー樹脂とした。3種類のすべての試験用支持体に対

する試料の剥離接着力を測定した。試験結果を表10に示す。

表10：剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
28	ICA/ODA/ABP	60/40/0.2	1.8	0.7	1.3	1.3
29	BA/ODA/ABP	70/30/0.2	8.2	8.2	10.5	10.5
30	BA/ODA/ABP	60/40/0.2	15.1	13.6	25.8	25.8
31	BA/ODA/ABP	50/50/0.2	7.4	8.3	8.8	8.8

結果からわかるように、実施例28-31は適当な剥離接着力を示した。

実施例32

実施例32は、実施例28-31と同様に調製した。但し、高級アルキルアクリレートを一種類ではなく2種類使用した。試験結果を表11に示す。

表11

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
32	ICA/	70/	良好	良好	良好	良好
	ODA/	20/				
	LMA/	10/				
	ABP	0.2				

結果からわかるように、実施例32は良好な再剥離性を示した。

実施例33-34

実施例33-34を実施例1と同様に調製した。但し、接着剤ABPの比率を変更した。試験結果を表12に記載する。

表12：剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%比	PET		処理PET	
			1日	1週間	1日	1週間
33	ICA/ODA/ABP	70/30/0.3	6.5	3.1	1.5	1.5
34	ICA/ODA/ABP	70/30/0.4	0.7	1.3	3.7	3.7

比較例8-C

比較例8-Cを、接着剤を使用せずに実施例1と同様に調製した。

結果を表13に報告する。

表13: 剥離接着力(N/da)

例	組成	重量%	PET	処理PET	紙
8-C	10A/DBA/ABP	70/30/0			

実施例35~38

以下のように実施例35を調製した。Sartomer社よりEscacure KBIの商品名で市販されている0.1グラムの2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを、イソオクテリルアクリレートとオクタデシルアクリレートとの70/30モノマー混合物 100グラムに溶解させた。この混合物を塗布器でパージして1枚の40ワット紫外光UV光下で予備重合させると、シロップ状のコンシステンシーを示す混合物が得られた。次いで、0.18グラムのHDDAを0.1グラムのEscacure KBIと一緒にこのシロップ状混合物へ加えた。

その後、その混合物を支持体上にナイフ塗りし、そして不活性雰囲気中で1枚の紫外光UV光下で完全に重合させた。3種類の試験用支持体を使用した。一つは、厚さ100 μmの未処理のポリ(エチレンテレフタレート)シート(PET)とし、二つ目は、加水分解耐熱セルローズで表面処理した厚さ100 μmのポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(処理PET)とし、そして三つ目はコピー用紙とした。3種類のすべての試験用支持体に対する試料の剥離接着力を測定した。

実施例36~38は実施例35と同様に調製したが、但し、HDDA及び/又はDBAの量を変更した。

実施例34~37の組成と重量比を、その試験結果と共に表14に報告する。

表14: 剥離接着力(N/da)

例	組成	重量%	PET	処理PET	紙
35	10A/DBA/HDDA	70/30/0.1	22.5	30.4	48.4
36	10A/DBA/HDDA	70/30/0.2	17.5	26.4	24.7
37	10A/DBA/HDDA	80/20/0.1	34.8	31.7	52.1
38	10A/DBA/HDDA	80/20/0.2	20.6	24.3	30.2

実施例39~41

実施例39を以下のように調製した。スターラーと、温度計と、サーモウィッチと、凝縮器とを具備した500 mlの3口反応容器の中に、84グラムの10Aと、75グラムのQDA(許酸エチル中間体48%)と、121グラムの許酸エチルと、Union Carbide社より商品名Silane A-174で市販されている0.2グラムのシラン架橋剤とを添加した。次いで0.36グラムのVA20(商品名)64を20グラムの許酸エチル中に含む溶液を添加した。次いで、反応容器を真空でパージし、そして55℃で約20時間加熱した。

塗布前に、約0.84グラムのジブチルジラウレート酸を溶液中に混合した。材料を支持体上に塗布してオープンで乾燥した。3種類の試験用支持体を使用した。一つは、厚さ100 μmの未処理のポリ(エチレンテレフタレート)シート(PET)とし、二つ目は、加水分解耐熱セルローズで表面処理した厚さ100 μmのポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(処理PET)とし、そして三つ目はコピー用紙とした。3種類のすべての試験用支持体に対する試料の剥離接着力を測定した。

実施例40及び41を同様に調製したが、但し、表15に示したようにSILの量を変更した。試験結果を表15に報告する。

表15: 剥離接着力(N/da)

例	組成	重量%	PET	処理PET	紙
39	10A/QDA/SIL	70/30/0.2	2.4	3.5	5.3
40	10A/QDA/SIL	76/23/0.3	1.8	1.8	1.8
41	10A/QDA/SIL	70/30/0.4	1.5	1.5	1.5

結果を述べると、剥離強度が低い新規であり且つ意味ではない接着剤について記載してきた。本明細書では、本発明の特定の実施例と実施例とについて記載されているが、これらは説明するためのものであり、本発明がこれらによって限定はされないことを理解すべきである。当該技術分野の通常の技能範囲内に包含される変更は、すべての均等物を含む以下の請求の範囲によって限定される本発明の範囲内に含まれるものとみなされる。

国際調査報告

PCT/US 92/0776

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Inventor's name: [Name]	
2. FIELD OF INVENTION		3. SUMMARY OF THE INVENTION	
4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS		5. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION	
6. CLAIMS		7. REFERENCES	
8. ABSTRACT		9. OTHER PAGES	

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年3月14日(2000.3.14)

【公表番号】特表平7-502558

【公表日】平成7年3月16日(1995.3.16)

【年通号数】

【出願番号】特願平5-511714

【国際特許分類第7版】

C09J 133/06 JDB

7/02 JJW

JKF

JKZ

【FI】

C09J 133/06 JDB

7/02 JJW

JKF

JKZ

特 許 公 報

平成12年3月15日

特許庁長官 込 藤 啓 郎

1. 事件の名称

平成5年特許第511714号

2. 補正を要する

発明 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000. 1001. 1002. 1003. 1004. 1005. 1006. 1007. 1008. 1009. 1010. 1011. 1012. 1013. 1014. 1015. 1016. 1017. 1018. 1019. 1020. 1021. 1022. 1023. 1024. 1025. 1026. 1027. 1028. 1029. 1030. 1031. 1032. 1033. 1034. 1035. 1036. 1037. 1038. 1039. 1040. 1041. 1042. 1043. 1044. 1045. 1046. 1047. 1048. 1049. 1050. 1051. 1052. 1053. 1054. 1055. 1056. 1057. 1058. 1059. 1060. 1061. 1062. 1063. 1064. 1065. 1066. 1067. 1068. 1069. 1070. 1071. 1072. 1073. 1074. 1075. 1076. 1077. 1078. 1079. 1080. 1081. 1082. 1083. 1084. 1085. 1086. 1087. 1088. 1089. 1090. 1091. 1092. 1093. 1094. 1095. 1096. 1097. 1098. 1099. 1100. 1101. 1102. 1103. 1104. 1105. 1106. 1107. 1108. 1109. 1110. 1111. 1112. 1113. 1114. 1115. 1116. 1117. 1118. 1119. 1120. 1121. 1122. 1123. 1124. 1125. 1126. 1127. 1128. 1129. 1130. 1131. 1132. 1133. 1134. 1135. 1136. 1137. 1138. 1139. 1140. 1141. 1142. 1143. 1144. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1152. 1153. 1154. 1155. 1156. 1157. 1158. 1159. 1160. 1161. 1162. 1163. 1164. 1165. 1166. 1167. 1168. 1169. 1170. 1171. 1172. 1173. 1174. 1175. 1176. 1177. 1178. 1179. 1180. 1181. 1182. 1183. 1184. 1185. 1186. 1187. 1188. 1189. 1190. 1191. 1192. 1193. 1194. 1195. 1196. 1197. 1198. 1199. 1200. 1201. 1202. 1203. 1204. 1205. 1206. 1207. 1208. 1209. 1210. 1211. 1212. 1213. 1214. 1215. 1216. 1217. 1218. 1219. 1220. 1221. 1222. 1223. 1224. 1225. 1226. 1227. 1228. 1229. 1230. 1231. 1232. 1233. 1234. 1235. 1236. 1237. 1238. 1239. 1240. 1241. 1242. 1243. 1244. 1245. 1246. 1247. 1248. 1249. 1250. 1251. 1252. 1253. 1254. 1255. 1256. 1257. 1258. 1259. 1260. 1261. 1262. 1263. 1264. 1265. 1266. 1267. 1268. 1269. 1270. 1271. 1272. 1273. 1274. 1275. 1276. 1277. 1278. 1279. 1280. 1281. 1282. 1283. 1284. 1285. 1286. 1287. 1288. 1289. 1290. 1291. 1292. 1293. 1294. 1295. 1296. 1297. 1298. 1299. 1300. 1301. 1302. 1303. 1304. 1305. 1306. 1307. 1308. 1309. 1310. 1311. 1312. 1313. 1314. 1315. 1316. 1317. 1318. 1319. 1320. 1321. 1322. 1323. 1324. 1325. 1326. 1327. 1328. 1329. 1330. 1331. 1332. 1333. 1334. 1335. 1336. 1337. 1338. 1339. 1340. 1341. 1342. 1343. 1344. 1345. 1346. 1347. 1348. 1349. 1350. 1351. 1352. 1353. 1354. 1355. 1356. 1357. 1358. 1359. 1360. 1361. 1362. 1363. 1364. 1365. 1366. 1367. 1368. 1369. 1370. 1371. 1372. 1373. 1374. 1375. 1376. 1377. 1378. 1379. 1380. 1381. 1382. 1383. 1384. 1385. 1386. 1387. 1388. 1389. 1390. 1391. 1392. 1393. 1394. 1395. 1396. 1397. 1398. 1399. 1400. 1401. 1402. 1403. 1404. 1405. 1406. 1407. 1408. 1409. 1410. 1411. 1412. 1413. 1414. 1415. 1416. 1417. 1418. 1419. 1420. 1421. 1422. 1423. 1424. 1425. 1426. 1427. 1428. 1429. 1430. 1431. 1432. 1433. 1434. 1435. 1436. 1437. 1438. 1439. 1440. 1441. 1442. 1443. 1444. 1445. 1446. 1447. 1448. 1449. 1450. 1451. 1452. 1453. 1454. 1455. 1456. 1457. 1458. 1459. 1460. 1461. 1462. 1463. 1464. 1465. 1466. 1467. 1468. 1469. 1470. 1471. 1472. 1473. 1474. 1475. 1476. 1477. 1478. 1479. 1480. 1481. 1482. 1483. 1484. 1485. 1486. 1487. 1488. 1489. 1490. 1491. 1492. 1493. 1494. 1495. 1496. 1497. 1498. 1499. 1500. 1501. 1502. 1503. 1504. 1505. 1506. 1507. 1508. 1509. 1510. 1511. 1512. 1513. 1514. 1515. 1516. 1517. 1518. 1519. 1520. 1521. 1522. 1523. 1524. 1525. 1526. 1527. 1528. 1529. 1530. 1531. 1532. 1533. 1534. 1535. 1536. 1537. 1538. 1539. 1540. 1541. 1542. 1543. 1544. 1545. 1546. 1547. 1548. 1549. 1550. 1551. 1552. 1553. 1554. 1555. 1556. 1557. 1558. 1559. 1560. 1561. 1562. 1563. 1564. 1565. 1566. 1567. 1568. 1569. 1570. 1571. 1572. 1573. 1574. 1575. 1576. 1577. 1578. 1579. 1580. 1581. 1582. 1583. 1584. 1585. 1586. 1587. 1588. 1589. 1590. 1591. 1592. 1593. 1594. 1595. 1596. 1597. 1598. 1599. 1600. 1601. 1602. 1603. 1604. 1605. 1606. 1607. 1608. 1609. 1610. 1611. 1612. 1613. 1614. 1615. 1616. 1617. 1618. 1619. 1620. 1621. 1622. 1623. 1624. 1625. 1626. 1627. 1628. 1629. 1630. 1631. 1632. 1633. 1634. 1635. 1636. 1637. 1638. 1639. 1640. 1641. 1642. 1643. 1644. 1645. 1646. 1647. 1648. 1649. 1650. 1651. 1652. 1653. 1654. 1655. 1656. 1657. 1658. 1659. 1660. 1661. 1662. 1663. 1664. 1665. 1666. 1667. 1668. 1669. 1670. 1671. 1672. 1673. 1674. 1675. 1676. 1677. 1678. 1679. 1680. 1681. 1682. 1683. 1684. 1685. 1686. 1687. 1688. 1689. 1690. 1691. 1692. 1693. 1694. 1695. 1696. 1697. 1698. 1699. 1700. 1701. 1702. 1703. 1704. 1705. 1706. 1707. 1708. 1709. 1710. 1711. 1712. 1713. 1714. 1715. 1716. 1717. 1718. 1719. 1720. 1721. 1722. 1723. 1724. 1725. 1726. 1727. 1728. 1729. 1730. 1731. 1732. 1733. 1734. 1735. 1736. 1737. 1738. 1739. 1740. 1741. 1742. 1743. 1744. 1745. 1746. 1747. 1748. 1749. 1750. 1751. 1752. 1753. 1754. 1755. 1756. 1757. 1758. 1759. 1760. 1761. 1762. 1763. 1764. 1765. 1766. 1767. 1768. 1769. 1770. 1771. 1772. 1773. 1774. 1775. 1776. 1777. 1778. 1779. 1780. 1781. 1782. 1783. 1784. 1785. 1786. 1787. 1788. 1789. 1790. 1791. 1792. 1793. 1794. 1795. 1796. 1797. 1798. 1799. 1800. 1801. 1802. 1803. 1804. 1805. 1806. 1807. 1808. 1809. 1810. 1811. 1812. 1813. 1814. 1815. 1816. 1817. 1818. 1819. 1820. 1821. 1822. 1823. 1824. 1825. 1826. 1827. 1828. 1829. 1830. 1831. 1832. 1833. 1834. 1835. 1836. 1837. 1838. 1839. 1840. 1841. 1842. 1843. 1844. 1845. 1846. 1847. 1848. 1849. 1850. 1851. 1852. 1853. 1854. 1855. 1856. 1857. 1858. 1859. 1860. 1861. 1862. 1863. 1864. 1865. 1866. 1867. 1868. 1869. 1870. 1871. 1872. 1873. 1874. 1875. 1876. 1877. 1878. 1879. 1880. 1881. 1882. 1883. 1884. 1885. 1886. 1887. 1888. 1889. 1890. 1891. 1892. 1893. 1894. 1895. 1896. 1897. 1898. 1899. 1900. 1901. 1902. 1903. 1904. 1905. 1906. 1907. 1908. 1909. 1910. 1911. 1912. 1913. 1914. 1915. 1916. 1917. 1918. 1919. 1920. 1921. 1922. 1923. 1924. 1925. 1926. 1927. 1928. 1929. 1930. 1931. 1932. 1933. 1934. 1935. 1936. 1937. 1938. 1939. 1940. 1941. 1942. 1943. 1944. 1945. 1946. 1947. 1948. 1949. 1950. 1951. 1952. 1953. 1954. 1955. 1956. 1957. 1958. 1959. 1960. 1961. 1962. 1963. 1964. 1965. 1966. 1967. 1968. 1969. 1970. 1971. 1972. 1973. 1974. 1975. 1976. 1977. 1978. 1979. 1980. 1981. 1982. 1983. 1984. 1985. 1986. 1987. 1988. 1989. 1990. 1991. 1992. 1993. 1994. 1995. 1996. 1997. 1998. 1999. 2000. 2001. 2002. 2003. 2004. 2005. 2006. 2007. 2008. 2009. 2010. 2011. 2012. 2013. 2014. 2015. 2016. 2017. 2018. 2019. 2020. 2021. 2022. 2023. 2024. 2025. 2026. 2027. 2028. 2029. 2030. 2031. 2032. 2033. 2034. 2035. 2036. 2037. 2038. 2039. 2040. 2041. 2042. 2043. 2044. 2045. 2046. 2047. 2048. 2049. 2050. 2051. 2052. 2053. 2054. 2055. 2056. 2057. 2058. 2059. 2060. 2061. 2062. 2063. 2064. 2065. 2066. 2067. 2068. 2069. 2070. 2071. 2072. 2073. 2074. 2075. 2076. 2077.

②、前記接合部に塗布剤を塗布して前記接合部を保護する工程。
 ③、前記接合部を保護シート材料で覆う方法。
 ④、②、③のアルキル基の炭素原子数が12～16個である少なくとも一種の有機アミンとアミンと10～30重量部。
 ⑤、④のアルキル基の炭素原子数が1～10個である少なくとも一種の有機アルキルアミンと50～90重量部。
 ⑥、④、⑤の有機アルキルアミンと有機アルキルアミンとを混合して用いる。
 ⑦、⑥の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑧、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑨、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑩、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑪、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑫、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑬、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑭、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑮、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑯、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑰、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑱、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑲、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。⑳、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉑、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉒、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉓、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉔、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉕、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉖、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉗、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉘、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉙、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉚、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉛、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉜、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉝、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉞、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㉟、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊱、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊲、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊳、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊴、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊵、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊶、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊷、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊸、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊹、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊺、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊻、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊼、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊽、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊾、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。㊿、⑥、⑦の混合液に①の炭素原子数を含有することはない。